

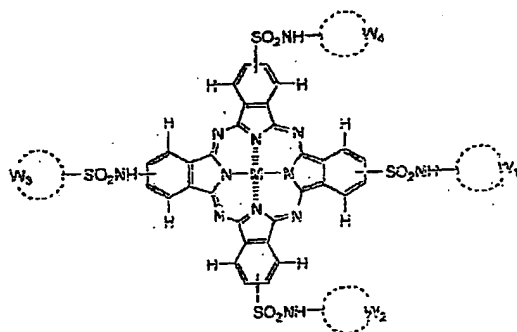
2002-294097

[Problem]

The problems are to provide a novel dye compound having sufficient fastnesses to light, heat, humidity and the active gases present in the ambient environment, and provide a colored composition using the dye, and an ink for inkjet recording and an inkjet recording method both of which can form images provided with markedly high fastnesses, in particular, to light and ozone gas present in the ambient environment.

[Means for Resolution]

A phthalocyanine compound having a specified structure, specifically exemplified by the compound of the following structure.



[W₁, W₂, W₃ and W₄ each independently represent an atomic group necessary to complete a 5 or 6 membered nitrogen-containing heterocyclic ring or a condensed ring containing the heterocyclic ring and another ring; and M represents a hydrogen atom, a metal element, a metal oxide, a metal hydroxide or a metal halide.] A colored composition, an ink for inkjet recording and an inkjet recording method all using the compound.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-294097

(P2002-294097A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	G 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 7 D 487/22	4 C 0 5 0
C 0 7 D 487/22		C 0 9 B 47/24	4 J 0 3 9
C 0 9 B 47/24		C 0 9 D 11/00	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-96610(P2001-96610)

(22)出願日 平成13年3月29日(2001.3.29)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

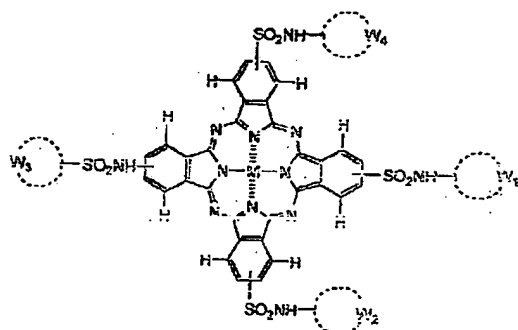
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フタロシアニン化合物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な染料化合物、該染料を用いた着色組成物、特に光及び環境中のオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成できるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 特定構造のフタロシアニン化合物、具体的には下記構造式の化合物が例示される。



[W₁、W₂、W₃、及びW₄は、それぞれ独立に、5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との

縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。] それを用いた着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法。

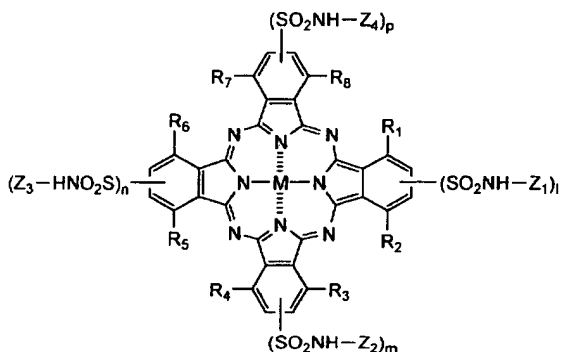
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

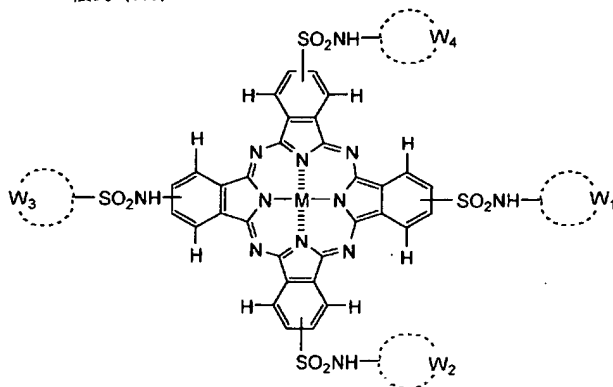
【化1】

一般式(I)



一般式(I)中; R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄のうち、少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。

一般式(III)



一般式(III)中; W₁、W₂、W₃、及びW₄は、それぞれ独立に、5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、W₁、W₂、W₃、及び/又はW₄が、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成

2

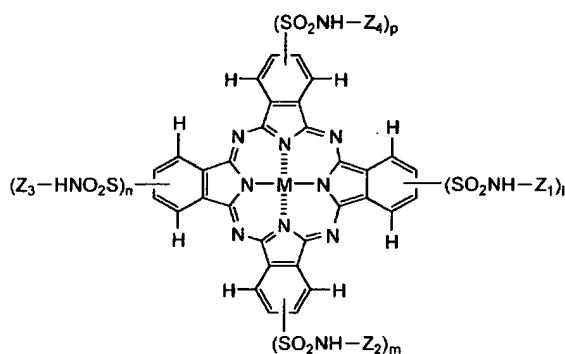
1、m、n、及びpは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

【請求項2】 請求項1に記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項3】 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット記録用インク。

【化2】

一般式(II)



一般式(II)中; Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄の内、少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。Mは、一般式(I)のMと同義である。1、m、n、及びpは、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

【請求項4】 一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用インク。

【化3】

する原子群である場合、6員含窒素ヘテロ環あるいは縮合環を構成する窒素原子数は1個または2個であり、且つ原子群W₁、W₂、W₃、及びW₄から形成される5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基とし

て有する。Mは、一般式(I)のMと同義である。

【請求項5】 イオン性親水性基が、カルボキシル基、スルホ基および4級アンモニウム基のいずれかであることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求項2～5のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】 請求項4に記載される一般式(III)で表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なフタロシアニン化合物及び該化合物を含む着色組成物、さらにはインクジェット記録用水溶性インク、並びにインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品においてカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】 インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニユアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶解型)インクが用いられる。

【0004】 このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など)に対して

堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。特に、良好なシアン色相を有し、光及び環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0005】 インクジェット記録用水溶性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン系色素は、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

【0006】 ① Direct Blue 86又は Direct Blue 199のような銅フタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$: $m=1\sim 4$ の混合物〕

【0007】 ② 特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$: $m+n=1\sim 4$ の混合物〕

【0008】 ③ 特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO 00/08102号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim 4$ の混合物〕

【0009】 ④ 特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP173476A2号、EP468649A1号、EP559309A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO 99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim 4$ の混合物、且つ、 $m\neq 0$ 〕

【0010】 ⑤ 特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP196901A2号、WO 95/29208号、

WO 98/49239号、WO 98/49240号、WO 99/50363号、WO 99/67334号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $1+m+n=0\sim4$ の混合物〕

【0011】⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP649881A1号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載のフタロシアニン系色素〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $n=1\sim5$ の混合物〕

【0012】ところで、現在一般に広く用いられている Direct Blue 86又は Direct Blue 199に代表されるフタロシアニン系色素については、一般に知られているマゼンタ色素やイエロー色素に比べ耐光性に優れるという特徴がある。フタロシアニン系色素は酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適当であるため、これらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合、印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

【0013】さらに、昨今環境問題として取り上げられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

【0014】一方、トリフェニルメタン系については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

【0015】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガス他 SO_x など）堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになる。これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン系色素）及びシアンインクを捜し求めることは、極めて難しい。

【0016】これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン系色素としては、特開平3-103484号公報、特開平4-39365号公報、特開2000-303009号公報等に開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であり、シアンインクで、まだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、（1）三原色の色素と

して色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な色素を提供すること、（2）色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色のための染色液などの各種着色組成物を提供すること、（3）特に、該フタロシアニン系色素誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0018】

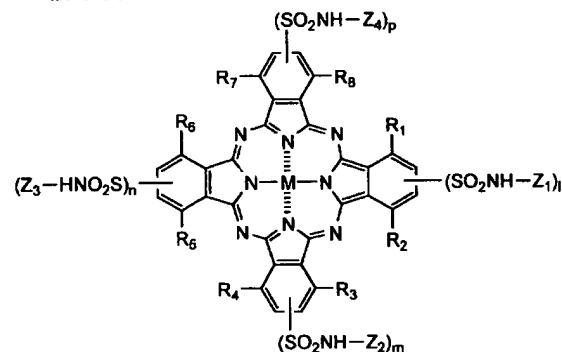
【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガス）の高いフタロシアニン系色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の色素構造（特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入）を有した下記一般式（I）で表されるフタロシアニン化合物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば下記構成の着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、及びフタロシアニン化合物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 下記一般式（I）で表されるフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【0019】

【化4】

一般式（I）



【0020】一般式（I）中； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテ

ロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち、少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

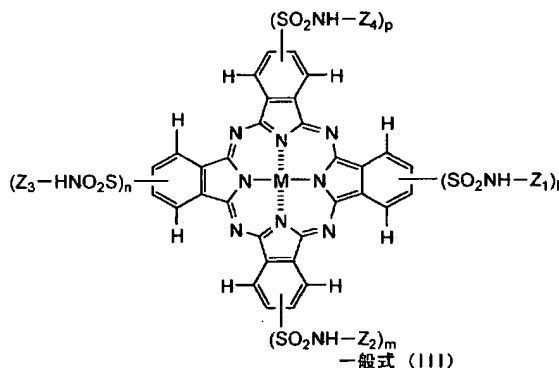
2. 上記1に記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

3. 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする上記2に記載のインクジェット記録用インク。

【0021】

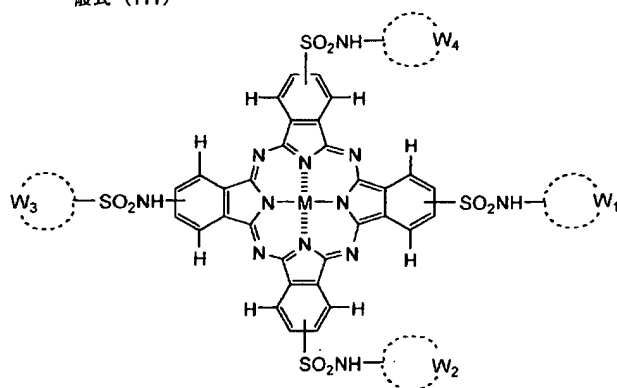
【化5】

一般式(II)



20

* 30



【0024】一般式(III)中; W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 は、それぞれ独立に、5~6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び/又は W_4 が、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成する原子群である場合、6員含窒素ヘテロ環あるいは縮合環を構成する窒素原子数は1個または2個であり、且つ原子群 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 から形

*【0022】一般式(II)中; Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 の内、少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。 M は、一般式(I)の M と同義である。 l 、 m 、 n 、及び p は、それぞれ独立に、1または2の整数を表す。

4. 一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物であることを特徴とする上記3に記載のインクジェット記録用インク。

【0023】

【化6】

成される5~6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。 M は、一般式(I)の M と同義である。

5. イオン性親水性基が、カルボキシル基、スルホ基および4級アンモニウム基のいずれかであることを特徴とする上記4に記載のインクジェット記録用インク。

6. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像

層を有する受像材料上に、上記2～5のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

7. 上記4に記載される一般式(III)で表されることを特徴とするフタロシアニン化合物。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【フタロシアニン化合物】まず、本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0026】なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0027】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。そして、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、および4級アンモニウム基等が含まれる。なかでも、カルボキシ基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシ基およびスルホ基は、塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0028】 l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、 i または2の整数を表す。

【0029】 M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。

【0030】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 が有することができる置換

基としては、下記の置換基を挙げることができる。

【0031】ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)；炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の側鎖を有していてもよいシクロアルキル基、炭素数3～12の側鎖を有していてもよいシクロアルケニル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)；アリール基(例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)；ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)；アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)；アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)；アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)；アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)；アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ)；ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*、*N*-ジブチルウレイド)；スルファモイルアミノ基(例えば、*N*、*N*-ジプロピルスルファモイルアミノ)；アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)；アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)；アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)；スルホンアミド基(例えば、メタ-スルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカン)；カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)；スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジプロピルスルファモイル、*N*、*N*-ジエチルスルファモイル)；スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)；アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)；ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)；アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)；アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)；カルバモイルオキ

シ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)；シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)；アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)；イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミ)；ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)；スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)；ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)；アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)；アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)；イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基)；その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

【0032】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0033】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0034】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が5~12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0035】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2~12のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0036】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数

が7~12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0037】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6~12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0038】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0039】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0040】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0041】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6~12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0042】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。アミド基としては、

10

20

30

40

50

置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0043】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0044】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0045】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0046】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0047】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

【0048】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基

が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0049】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0050】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0051】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

【0052】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0053】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0054】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0055】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原

子数1~12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0056】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0057】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0058】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0059】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0060】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0061】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0062】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニ

ルホスホリル基が含まれる。

【0063】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0064】Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄が表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環であってもよい。また、Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄が表すヘテロ環基は、それぞれ独立に、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。

【0065】Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄が表すヘテロ環およびその縮合環の好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン等である。

【0066】Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄が表すヘテロ環およびその縮合環の好ましいものは、5~6員含窒素ヘテロ環（さらに他の環と縮合環を形成可）である。但し、W₁、W₂、W₃、及びW₄が、それぞれ独立に、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成している場合、6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数は1個または2個である（6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が3個以上のもの、例えばトリアジン環等は除く）。

【0067】Z₁、Z₂、Z₃、及びZ₄が表す5~6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の更に好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリンであり、より好ましくはイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾ

ール、ベンゾイソオキサゾールであり、その中でもピラゾール、トリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾールが最も好ましい。

【0068】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が表すヘテロ環およびその縮合環の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

【0069】 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が表すヘテロ環およびその縮合環で、更に置換基を有することが可能な環は、上記置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 で例示したような基で更に置換されていてもよい。

【0070】その中でも、イオン性親水性基で置換した環あるいはイオン性親水性基を置換基として有する基で置換した環が好ましく、イオン性親水性基で置換した環が最も好ましい。

【0071】置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基等が含まれる。イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0072】 M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。 M として好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 等が挙げられる。酸化物としては、 VO 、 GeO 等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、 $AlCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 VCl_3 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 等が挙げられる。なかでも特に、 Cu 、 Li 、 Zn 、 Al 等が好ましく、 Cu が最も好ましい。

【0073】また、一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、 L （2価の連結基）を介して Pc （フタロシアニン環）が2量体（例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$ ）または3量体を形成してもよく、そのとき複数個存在する M は、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0074】 L で表される2価の連結基は、オキシ基- O -、チオ基- S -、カルボニル基- CO -、スルホニル基- SO_2 -、イミノ基- NH -、メチレン基- CH_2 -、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0075】 l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に、 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ を満たす1または2の整数を表し、好ましくは $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ を満たすことであり、最も好ましくは、それぞれが1（ $l=m=n=p=$

1）である場合である。

【0076】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物として好ましい組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 が、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、特に好ましくは水素原子またはハロゲン原子であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。

(ロ) Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が表すヘテロ環およびその縮合環が、イオン性親水性基を置換基として有するヘテロ環およびその縮合環である。

(ハ) Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 が表すヘテロ環およびその縮合環が、ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾールであり、その中でもピラゾール、トリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾールであるのが最も好ましい。

(ニ) l 、 m 、 n 、 p が、それぞれ独立に、1または2の整数であり、特に1であることが好ましい。

(ホ) M が、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表し、特に Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【0077】また、前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0078】一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

【0079】一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式(II)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

【0080】上記一般式(II)において、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、前記一般式(I)中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及び M と各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0081】一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、前記一般式(I)中の特に好ましい置換基の組み合わせと同様である。

【0082】なお、前記一般式(II)で表される化合物

の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0083】上記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式(III)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

【0084】 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 は、それぞれ独立に、5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び/又は W_4 が、6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環と縮合環を形成する原子群である場合、6員含窒素ヘテロ環あるいは縮合環を構成する窒素原子数は1個または2個であり、6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が3個以上の環、例えばトリアジン環等は除く。そして、原子群 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 から形成される5～6員含窒素ヘテロ環あるいは該ヘテロ環と他の環との縮合環の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

【0085】 M は、上記一般式(II)における M と同義である。

【0086】一般式(III)において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 が形成する5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の好ましい例は、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリンであり、より好ましくはイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾールであり、その中でもピラゾール、トリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾールが最も好ましい。

【0087】 W_1 、 W_2 、 W_3 、及び W_4 が形成する5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環が更に置換基を有する場合、イオン性親水性基で、あるいはイオン性親水性基を置換基として有する基で置換したヘテロ環およびその縮合環が最も好ましい。その中でも、置換基としてのイオン性親水性基が、カルボキシル基またはスルホ基および4級アンモニウム基であるのが好ましく、更にカルボキシル基およびスルホ基であるのが好ましく、特に

スルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0088】一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個有するものが最も好ましい。一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも4個のイオン性親水性基を有していると、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

【0089】 M は、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al 等が好ましく、なかでも特に Cu 、 Ni 、 Zn が好ましく、特に Cu が最も好ましい。

【0090】一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が形成する5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環が、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾールであり、その中でもピラゾール、トリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾールであるのが最も好ましい。

【0091】一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が形成する5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環に、それぞれ独立に、置換基としてイオン性親水性基を少なくとも1個以上有するものが好ましく、フタロシアニン化合物一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもフタロシアニン化合物一分子中にスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

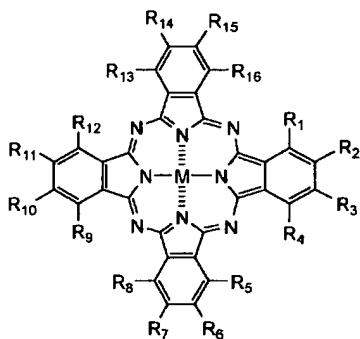
【0092】なお、一般式(III)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0093】一般に、インクジェット記録用インク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。下記一般式(IV)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避免的に置換基 R_n ($n=1\sim16$)の置換位置(R_1 :1位～ R_{16} :16位とここで定義する)異性体を含む場合があるが、こ

れら置換位置異性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なしている場合が多い。また、Rの置換基に異性体が含まれる場合も、これらを区別することなく、同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

【0094】

【化7】



一般式 (IV)

【0095】本明細書中で定義するフタロシアニン化合物において、構造が異なる場合とは、上記一般式 (IV) で説明すると、置換基 R_n ($n=1\sim16$) について構成原子種が異なる場合、置換基数が異なる場合、また置換位置が異なる場合の何れかである。

【0096】本発明において、前記一般式 (I) ~ (III) で表されるフタロシアニン化合物の構造が異なる (特に、置換位置) 誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

* (1) β -位置型: (2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

(2) α -位置型: (1及びまたは4位、5及びまたは8位、9及びまたは12位、13及びまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

(3) α , β -位混合置換型: (1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

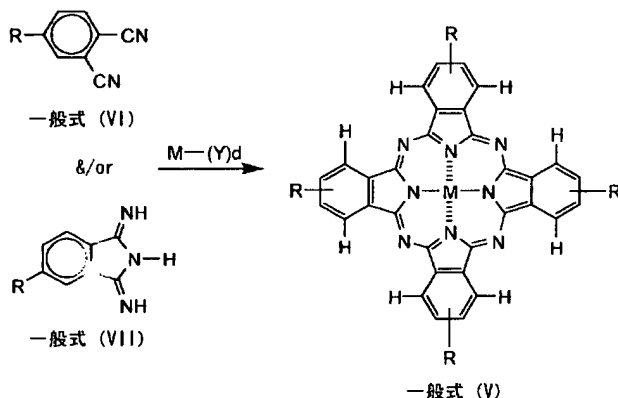
【0097】本明細書中において、構造が異なる (特に、置換位置) フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記 β -位置型、 α -位置型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0098】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines-Properties and Applications」(P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【0099】本発明の一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば一般式 (VI) で表されるフタロニトリル化合物及び/または一般式 (VII) で表されるジイミノインドリン誘導体と一般式 (VIII) で表される金属誘導体を反応させることにより合成される。

【0100】

【化8】



一般式 (V)

【0101】(式 (VI) 及びまたは (VII) 中、Rは置換スルファモイル基: $-SO_2NH-$ ヘテロ環を示す)

【0102】一般式 (VIII): $M-(Y)_d$

(式 (VIII) 中、Mは前記一般式 (I) ~ (III) のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である)

一般式 (VIII) で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、

カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0103】金属誘導体と一般式 (VI) で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で1:3~1:6

が好ましい。また、金属誘導体と一般式 (VII) で示されるジイミノイソインドリン化合物の使用量は、モル比で1:3~1:6が好ましい。

【0104】反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1~100質量倍、好ましくは5~20質量倍である。

【0105】反応において触媒として、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) 或いはモリブデン酸アンモニウムを添加してもよい。添加量はフタロニトリル化合物あるいはジイミノイソインドリン化合物1モルに対して、0.1~10倍モル好ましくは0.5~2倍モルである。

【0106】反応温度は、通常80~300℃、好ましくは100~250℃の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130~230℃の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80℃未満では反応速度が極端に遅い。300℃を越えると生成物であるフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。反応時間は通常2~20時間、好ましくは5~15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5~10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間未満では未反応原料が多く存在し、20時間を越えるとフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

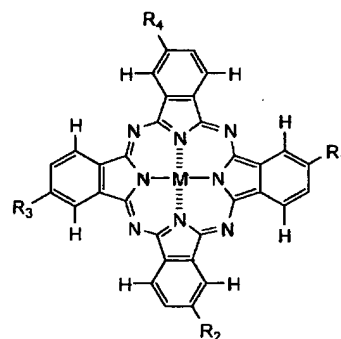
【0107】これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに製品として用いられる。即ち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶やカラムクロマトグラフィー (例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー (SEPHADEXTM LH-20: Pharmacia 製) 等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、製品として提供することができる。また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入し、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入し、中和してあるいは中和せずに、有機溶媒

/水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

【0108】かくして得られる上記一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、R₁ (-SO₂NH-ヘテロ環)、R₂ (-SO₂NH-ヘテロ環)、R₃ (-SO₂NH-ヘテロ環)、R₄ (-SO₂NH-ヘテロ環) の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1~(a) - 4で表される化合物の混合物である。

【0109】

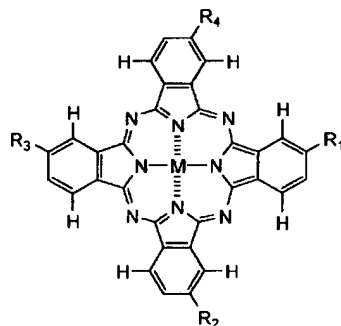
【化9】



一般式 (a)-1

【0110】

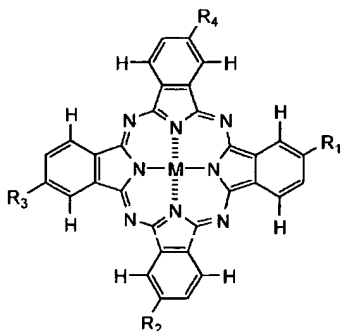
【化10】



一般式 (a)-2

【0111】

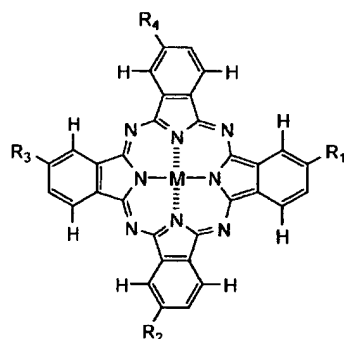
【化11】



一般式 (a)-3

【0112】

【化12】



一般式(a)-4

【0113】上記一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物は、β-位置換型(2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)である。

【0114】本発明の一般式(I)、一般式(II)および(III)で表されるフタロシアニン化合物は、上記β-位置換型(2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)にあたる。

【0115】α-位置換型化合物及び又はα、β-混合置換型化合物は、特定の置換基の位置、特定の置換基の置換数の異なる化合物であり、上記β-位置換型化合物〔各置換位置における異性体(例えば、上記一般式(a)-1～(a)-4)〕とは全く異なる化合物であ

る。

【0116】本発明では、例えば一般式(I)中の(−SO₂NH-Z₁)、(−SO₂NH-Z₂)、(−SO₂NH-Z₃)、(−SO₂NH-Z₄)で表される、特定の置換基が画像堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、更に、特定の置換基を特定の位置(β-が好ましい)に特定の数(例えば、フタロシアニン化合物1分子あたり4個以上8個以下でかつ一般式(IV)で表されるフタロシアニン母核で説明すると、(2位及びまたは3位)、(6位及びまたは7位)、(10位及びまたは11位)、(14位及びまたは15位)の各組に少なくとも特定の置換基を1個以上含有する)、フタロシアニン母核に導入した誘導体が本発明が課題を解決する手段として極めて重要な構造上の特徴であることを確認した。

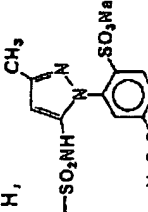
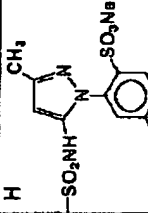
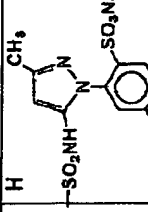
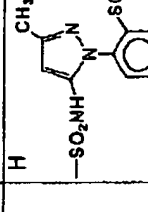
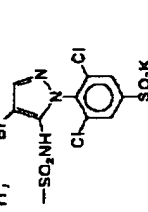
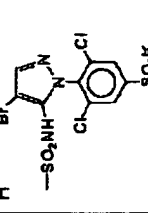
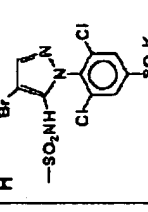
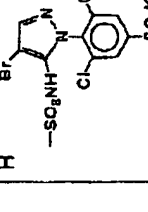
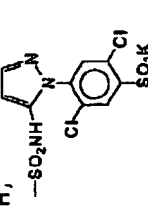
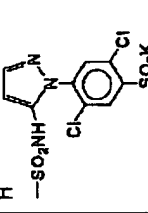
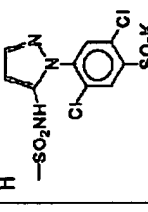
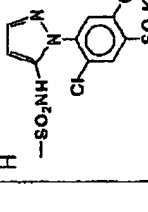
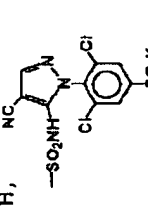
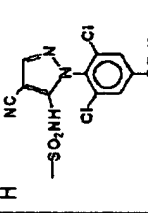
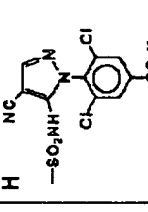
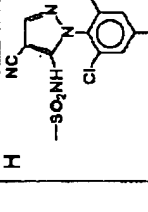
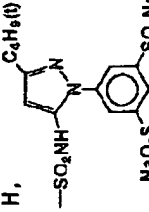
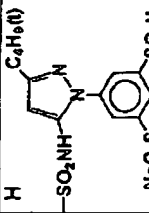
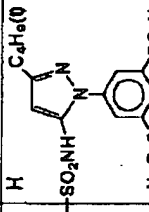
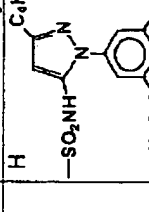
【0117】これらの原因は詳細には不明であるが、これらβ-位置換型による構造上の特徴によってもたらされる色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等の向上効果は、前記先行技術から全く予想することができないものである。

【0118】本発明のフタロシアニン化合物の具体例を、前記一般式(IV)を用いて下表1～表7(例示化合物101～135)に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

【0119】

【表1】

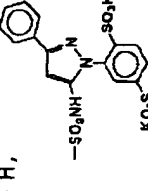
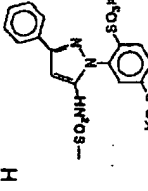
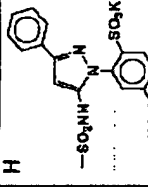
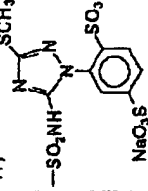
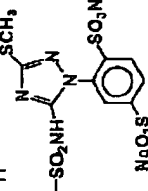
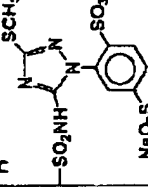
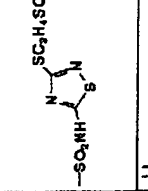
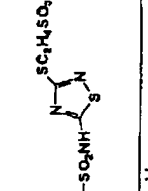
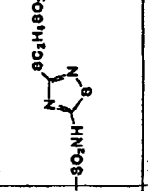
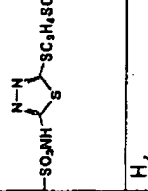
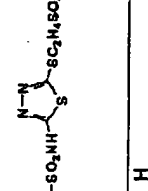
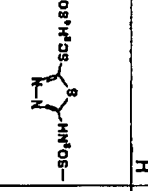
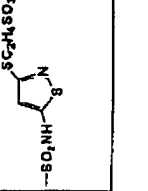
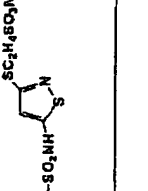
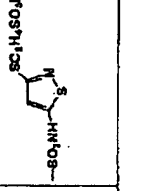
※ 表中、(R₁R₄) (R₅R₈) (R₉R₁₂) (R₁₃R₁₆) (R₁₀R₁₁) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₉ R ₁₂	R ₆ R ₇	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
101	Cu	H, H, H	H,  NaO ₃ S	H,  NaO ₃ S	H, H	H	H,  NaO ₃ S	H, H	H,  NaO ₃ S
102	Cu	H, H, H	H,  SO ₃ K	H,  SO ₃ K	H, H	H	H,  SO ₃ K	H, H	H,  SO ₃ K
103	Ni	H, H, H	H,  SO ₃ K	H,  SO ₃ K	H, H	H	H,  SO ₃ K	H, H	H,  SO ₃ K
104	Cu	H, H, H	H,  SO ₃ K	H,  SO ₃ K	H, H	H	H,  SO ₃ K	H, H	H,  SO ₃ K
105	Zn	H, H, H	H,  SO ₃ Na	H,  SO ₃ Na	H, H	H	H,  SO ₃ Na	H, H	H,  SO ₃ Na

【0120】

【表2】

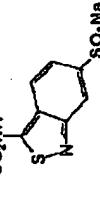
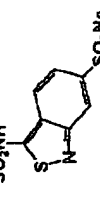
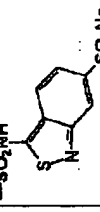
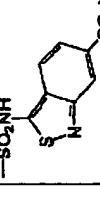
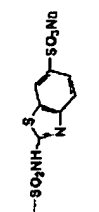
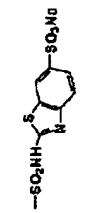
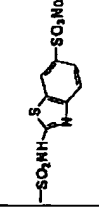
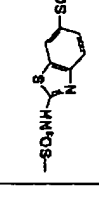
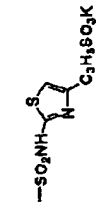
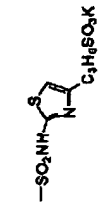
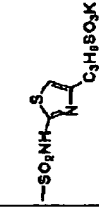
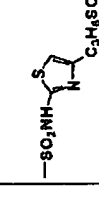
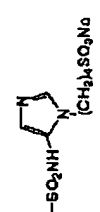
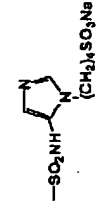
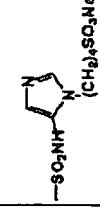
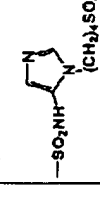
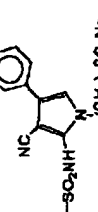
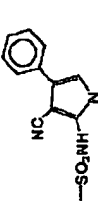
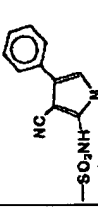
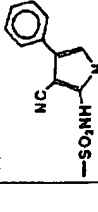
※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
106	Cu	H, H	H, 	H, 	H	H, H	H		H
107	Cu	H, H	H, 	H, 	H	H, H	H		H
108	Cu	H, H	H, 	H, 	H	H, H	H		H
109	Cu	H, H	H, 	H, 	H	H, H	H		H
110	Cu	H, H	H, 	H, 	H	H, H	H		H

【0121】

【表3】

※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₇R₈) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₇ R ₈	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
111	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
112	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
113	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
114	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
115	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

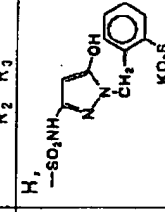
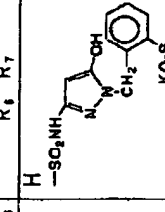
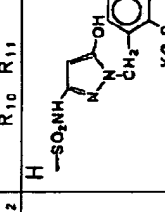
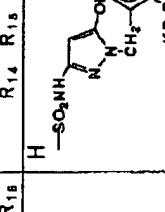
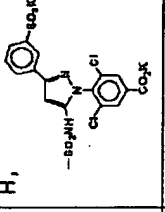
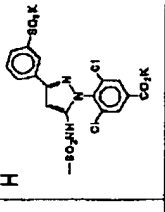
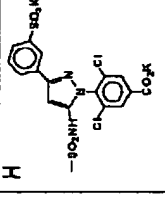
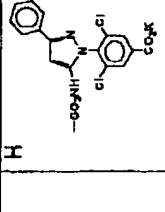
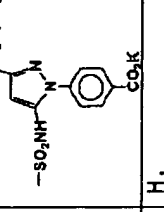
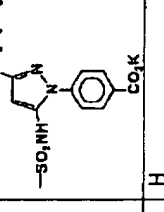
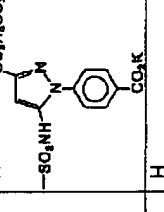
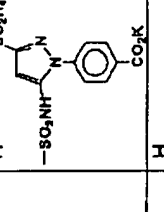
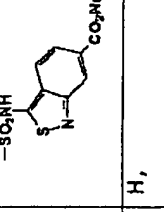
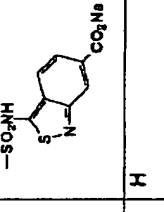
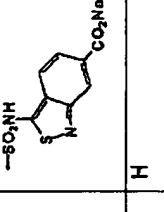
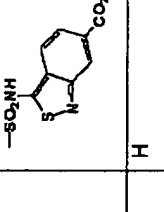
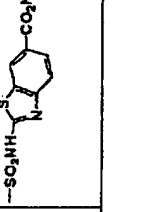
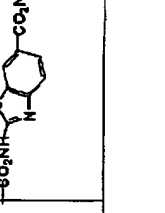
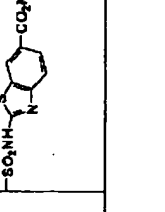
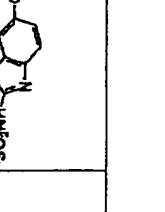
※ 表中、(R₁, R₄) (R₂, R₃) (R₅, R₈) (R₁, R₇) (R₉, R₁₂) (R₁₀, R₁₁) (R₁₃, R₁₆) (R₁₄, R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁ , R ₄	R ₂ , R ₃	R ₅ , R ₈	R ₁ , R ₇	R ₉ , R ₁₂	R ₁₀ , R ₁₁	R ₁₃ , R ₁₆	R ₁₄ , R ₁₅
116	Cu	H, H	H,	H,	H	H, H	H	H, H	H,
117	Cu	H, H	H,	H,	H	H, H	H	H, H	H,
118	Cu	H, H	H,	H,	H	H, H	H	H, H	H,
119	Cu	H, H	H,	H,	H	H, H	H	H, H	H,
120	Cu	H, H	H,	H,	H	H, H	H	H, H	H,

[0123]

[表5]

※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₃R₄) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
121	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
122	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
123	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
124	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
125	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

【0124】

【表6】

※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₇R₈) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₇ R ₈	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
126	Cu	H , Cl	H, -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , Cl	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , Cl	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , Cl	H -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K
127	Cu	H , SCH ₃	H, -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , SCH ₃	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , SCH ₃	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , SCH ₃	H -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K
128	Cu	H , Cl	H, -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , Cl	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , Cl	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , Cl	H -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K
129	Ni	H , H	H, -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , H	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , H	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , H	H -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K
130	Zn	H , H	H, -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , H	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , H	H SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K	H , H	H -SO ₂ NH- SC ₂ H ₄ SO ₃ K CO ₂ K

【0125】

【表7】

※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₇R₈) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組み合わせは、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₇ R ₈	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
131	Cu	H, H	H,	H,	H,	H, H	H,	H, H	H,
132	Cu	H, H	H,	H,	H,	H, H	H,	H, H	H,
133	Cu	H, H	H,	H,	H,	H, H	H,	H, H	H,
134	Cu	H, H	H,	H,	H,	H, H	H,	H, H	H,
135	Cu	H, H	H,	H,	H,	H, H	H,	H, H	H,

【0126】＜合成例＞以下に、実施例により本発明のフタロシアニン化合物の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれにより限定されるものでない。

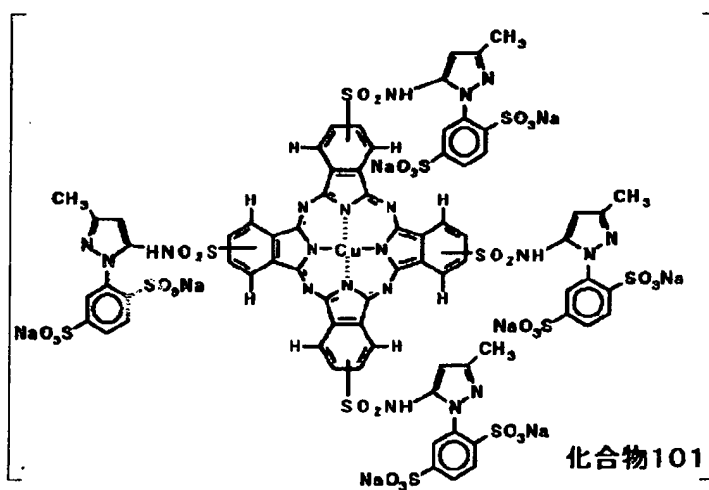
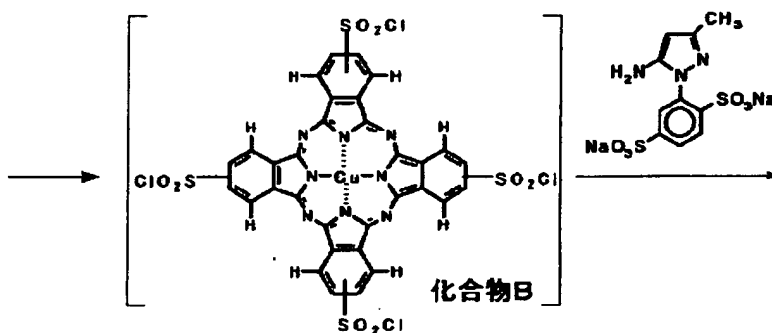
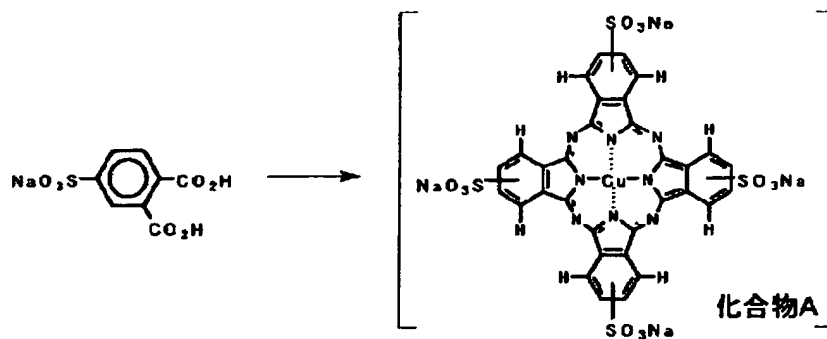
【0127】本発明の代表的なフタロシアニン化合物は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。

【0128】

【化13】

41

42



【0129】(合成例1) 化合物Aの合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ニトロベンゼン100mL加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸-ナトリウム塩43.2g、塩化アンモニウム4.7g、尿素58g、モリブデン酸アンモニウム0.68g、塩化銅(II)6.93gを加え、同温度で6時間撹拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール200mLを注入して、生成した固形物を粉碎しながら室温で1時間撹拌した。得られた分散物をヌッチェでろ過し、400mL

のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した1000mLの1M塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後沈殿した固体をヌッチェでろ過し、100mLの1M塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を700mLの0.1M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を撹拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間撹拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を撹拌しながら塩化ナトリウム270mLを徐々に添加した塩析した。この塩析液を撹拌しながら80℃まで加温し、同温

度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150mLの20%食塩水で洗浄した。引き続き、80%エタノール200mLに得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200mLに得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300mLで洗浄後乾燥して、化合物A 29.25gを青色結晶として得た。 λ_{\max} : 629.9nm; ϵ_{\max} = 6.11×10^4 (水溶液中)。得られた化合物を分析した(質量分析法:ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定)結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型(それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)にスルホ基を1個、銅フタロシアニン分子中スルホ基を合計4個有する)であることが確認できた。

【0130】(合成例2)化合物Bの合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、クロロスルホン酸150mLを加え、30℃以下で攪拌しながら19.0gの上記化合物A(合成例1の化合物)をゆっくり分割添加した。更に、20℃で30分間攪拌した後、25℃以下で60gの五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間攪拌した。80℃まで冷却した後、30mLの塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪拌した。10℃まで冷却した後、反応液を1000mLの水と500gの氷との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0~5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、1500mLの冷水で洗浄した。引き続き、結晶を150mLの冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晩乾燥して、化合物Bを15.6gを青色結晶として得た。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が β -型のテトラスルホニクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶0.01部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定(検出波長254nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミンbuffer系; THF/H₂O=7/3)したところ、相対面積%=90.95%{Cu-Pc(-SO₂NH-R)₄誘導体の総和として検定)であった。

【0131】(合成例3)具体的化合物例101の合成
1-{2,5-ジスルホ(ナトリウム塩)フェニル}-3-メチル-5-アミノピラゾール15.1gを150mLのDMAcに懸濁し、内温5度で攪拌しているところへ、6.5mLのピリジンを適下し、引き続き上記化合物

物B(合成例2の化合物)9.7gを徐々に加え反応させた。30分間5~10℃で攪拌後、35℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液をろ過して無機物を除去し、ろ液を1000mLの酢酸エチルにあけて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、100mLの酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、30mLの水に溶解後、ゲルパーメーションクロマトグラフィ(SEPHADEX™ LH-20:Pharmacia製)を用いて副生成物(例えば、Cu-Pc-(SO₂X)_m(SO₂NH-ヘテロ環)_n誘導体:m+n=4, m≠0)を除去した後、酢酸カリウム/メタノールから造塩して、粗結晶8.9gを得た。得られた粗結晶を脱塩(70%メタノールで煮沸洗浄2回)後、メタノールで再結晶し、具体的化合物例101を7.9g得た。 λ_{\max} =634.9nm; ϵ_{\max} = 6.05×10^4 (水溶液中)。

【0132】得られた化合物を分析した(質量分析法:ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定)結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型(それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)に-SO₂NH-ヘテロ環}基を1個、銅フタロシアニン分子中-SO₂NH-ヘテロ環}基を合計4個有する)であることが確認できた。

【0133】[比較化合物の合成例]

(比較合成例1)

a) 比較化合物1の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、クロロスルホン酸150mLを加え、攪拌しながら引き続き20℃を超えない温度を保ちながら25.0gの銅フタロシアニンをゆっくり分割添加した。(発熱するため冷却を同時に実施した)次いでこの混合物を100℃まで、1時間かけて加温し、更に135℃まで1時間かけて加温を続け、ガスの発生が終了するまで同温度で5時間攪拌した。その後この反応液を10℃まで冷却した後、次いで、反応液を1500mLの飽和食塩水と500gの氷との混合物にゆっくり添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0~5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、ヌッチェでろ過し、1000mLの冷飽和食塩水で洗浄した。得られた固体を700mLの0.1M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を攪拌しながら塩化ナトリウム270mLを徐々に添加した塩析した。この塩析液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150mLの20%食塩水で洗浄した。引き続き、80%エタノ

ール200mLに得られた結晶を加え、1時間還流下撹拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200mLに得られた結晶を加え、1時間還流撹拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300mLで洗浄後乾燥して、下記で示される比較化合物1:34.2gを青色結晶として得た。 λ_{\max} : 624.8nm; ϵ_{\max} = 3.40×10^4 ; λ_{\max} : 663.8nm; ϵ_{\max} = 3.57×10^4 (水溶液中)。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(I) 10 (I)-置換位置が、フタロシアニン銅(II)-置換位置が α , β -混合型で且つスルホ基置換数比、約4個:3個:2個=1:3:1の混合物(ESI-MS)}であることが確認できた。

【0134】b) 比較化合物4の合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、ニトロベンゼン100mL加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホフタル酸-ナトリウム塩43.2g、塩化アンモニウム4.7g、尿素58g、モリブデン酸アンモニウム0.68g、塩化銅(II)6.93gを加え、同温度で6時間撹拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃の加温したメタノール200mLを注入して、生成した固形物を粉碎しながら室温で1時間撹拌した。得られた分散物をヌッチェでろ過し、400mLのメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した1000mLの1M塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後沈殿した固体をヌッチェでろ過し、100mLの1M塩酸飽和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を700mLの0.1M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を撹拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間撹拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を撹拌しながら塩化ナトリウム270mLを徐々に添加した塩析した。この塩析液を撹拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間撹拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150mLの20%食塩水で洗浄した。引き続き、80%エタノール200mLに得られた結晶を加え、1時間還流下撹拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200mLに得られた結晶を加え、1時間還流撹拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300mLで洗浄後乾燥して、化合物A(合成例1の化合物)29.25gを青色結晶として得た。 λ_{\max} : 629.9nm; ϵ_{\max} = 6.11×10^4 (水溶液中)。得られた化合物を分析した(質量分析法・ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定)結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型(それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)にスルホ基を1個、

銅フタロシアニン-分子中スルホ基を合計4個有する)であることが確認できた。

【0135】本発明の化合物の色素としての用途は、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明の化合物は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用することができる。また、本発明の化合物は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用することが出来る。

【0136】[インクジェット記録用インク]インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン化合物を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果の発現を阻害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0137】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0138】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アヤチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多

価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0139】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起

こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。
【0140】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたリジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0141】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アミン類、インゲン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 3654

4の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0142】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0143】pH調整剤としては上記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6~10と夏用に添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0144】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25~70mPa・sが好ましい。さらに25~60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0145】消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0146】本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号公

報、特願平2000-78491号明細書、同2000-80259号明細書、同2000-62370号明細書のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号の各明細書のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許公報に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許公報以外にも特開平5-148436号公報、同5-295312号公報、同7-97541号公報、同7-82515号公報、同7-118584号公報、特開平11-286637号公報、特願2000-87539号明細書等に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0147】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセ

テート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。なお、これら水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0148】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中には、前記フタロシアニン化合物を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記フタロシアニン化合物とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、本発明化合物を含む着色剤の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0149】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【0150】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類；開鎖型活性メチレン化合物、*1、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがある。さらに、これ以外の染料種として、キノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0151】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアン染料、オキシ

ノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノ、アントラキノ、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0152】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノ染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0153】上記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0154】[インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、上記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0155】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-299465号や、同2000-363090号、同2000-

0-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号等の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0156】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。

【0157】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0158】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒド

ロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0159】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0160】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0161】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0162】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性

剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0163】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーライト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0164】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0165】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に

添加しても、カールを防止することができる。

【0166】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方*

インク液Aの組成：

本発明のシアニ化合物（例示化合物101）	20.0 g
ジエチレングリコール	20 g
グリセリン	120 g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230 g
2-ピロリドン	80 g
トリエタノールアミン	17.9 g
ベンゾトリアゾール	0.06 g
サーフィノールTG	8.5 g
PROXEL XL2	1.8 g

【0170】前記フタロシアニン化合物を、下記表8に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Gを作製した。この際、比較用のインク液として、以下の化合物を用いてインク液101、※

*式が含まれる。

【0167】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

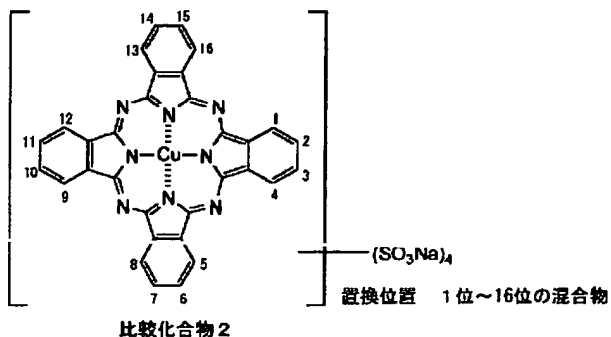
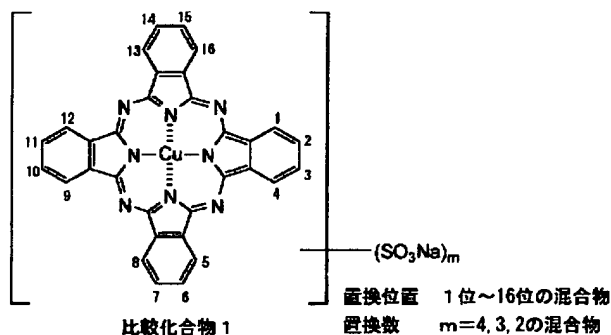
【0168】〔実施例1〕下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、KOH水溶液（10mol/L）にてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィルタで減圧濾過しシアニ用インク液（インクジェット記録用インク）を調製した。

【0169】

※102, 103, 104を作製した。

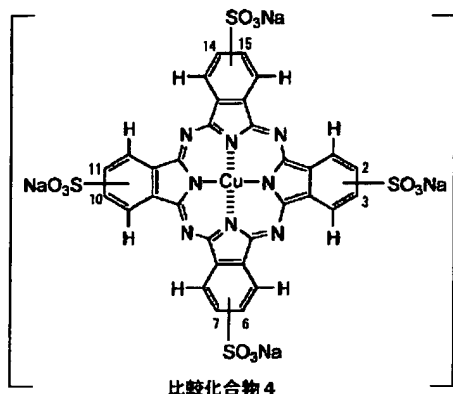
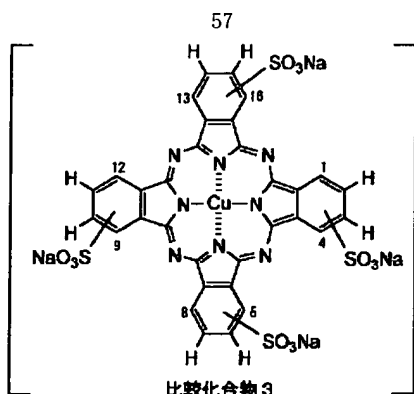
【0171】

【化14】



【0172】

【化15】



【0173】染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに含有される染料に対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

【0174】(画像記録及び評価)以上の各実施例(インク液A~G)及び比較例(インク液101~104)のインクジェット記録用インクについて、下記評価を行った。その結果を表8に示した。なお、表8において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフ

ト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、EPSON)に画像を記録した後で評価したものである。

【0175】<色調>上記フォト光沢紙に形成した画像の390~730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b

【0176】

好ましいa*: -35.9以上0以下

好ましいb*: -50.4以上0以下

○: a*, b*ともに好ましい領域

△: a*, b*の一方のみ好ましい領域

×: a*, b*のいずれも好ましい領域外

【0177】<紙依存性>上記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

10 【0178】<耐水性>画像を形成した上記フォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0179】<耐光性>画像を形成した上記フォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC、I65)を用いて、キセノン光(85000lx)を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。

20 なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0180】<暗熱保存性>画像を形成した上記フォト光沢紙を、80℃-15%RHの条件下で7日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0181】<耐オゾンガス性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0182】

【表9】

試料番号	染料 (例示化合物)	フタロシアニン 構造 置換位置(α or β) 置換基数 (n)	色調	紙依存 性	耐水 性	耐光 性	耐熱 保存性	耐オゾ ン性
インク液A	101	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液B	102	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液C	103	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液D	104	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液E	109	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液F	110	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液G	111	β -位 ($n=4$)	○	A	A	A	A	A
インク液101	比較化合物1	α, β -混合 ($n=3, 2$)	△	B	B	B	A	C
インク液102	比較化合物2	α, β -混合 ($n=4$)	○	B	B	B	A	C
インク液103	比較化合物3	α -位 ($n=4$)	△	B	B	B	A	C
インク液104	比較化合物4	β -位 ($n=4$)	○	A	B	B	A	C

【0183】表8に示される結果から、本発明のフタロシアニン化合物を用いたインクジェット記録用インクは、色相に優れ、紙依存性が少なく、湿度、熱、光及びオゾンガス等に対して堅牢性の高い画像を形成することができることが明らかである。

【0184】〔実施例2〕実施例1で作製した同じカートリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0185】〔実施例3〕実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

* 【0186】
【発明の効果】本発明によれば、(1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン化合物が提供され、(2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物が提供され、特に、(3) 該フタロシアニン化合物の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C09D 11/00

識別記号

F I

ターマート* (参考)

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72) 発明者 矢吹 嘉治
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06
2H086 BA15 BA33 BA55
4C050 PA13
4J039 BC60 BC64 BC75 BC79 CA03
CA04 CA06 CA07 EA35 EA40
GA24